

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-017440

(43)Date of publication of application : 19.01.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

(21)Application number : 06-174707

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK  
WATANABE MASAHIRO  
STONEHARD ASSOC INC

(22)Date of filing : 04.07.1994

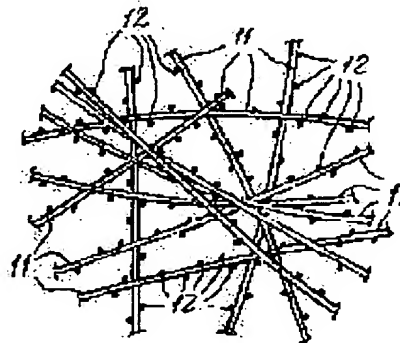
(72)Inventor : SAKAIRI KOICHI

## (54) ELECTRODE FOR HIGH MOLECULAR ELECTROLYTE TYPE ELECTROCHEMICAL CELL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an electrode for high molecular electrolyte type electrochemical cell which can assure the sufficient gas supply and exhaust path.

**CONSTITUTION:** A carbon single fiber 11 supporting a catalytic metallic particles 12, is used as a support. The carbon single fiber is used as a porous support, when it is used as the support, so that the supply of the reaction gas to an electrode catalyst layer, and the exhaust of the produced gas from the catalyst layer can be smoothly performed, and the electrode of high performance can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-17440

(43) 公開日 平成8年(1996)1月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	M		
	4/88	K		

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-174707

(22) 出願日 平成6年(1994)7月4日

(71) 出願人 000217228  
田中貴金属工業株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号  
(71) 出願人 000218166  
渡辺 政廣  
山梨県甲府市和田町2421番地の8  
(74) 代理人 弁理士 森 浩之

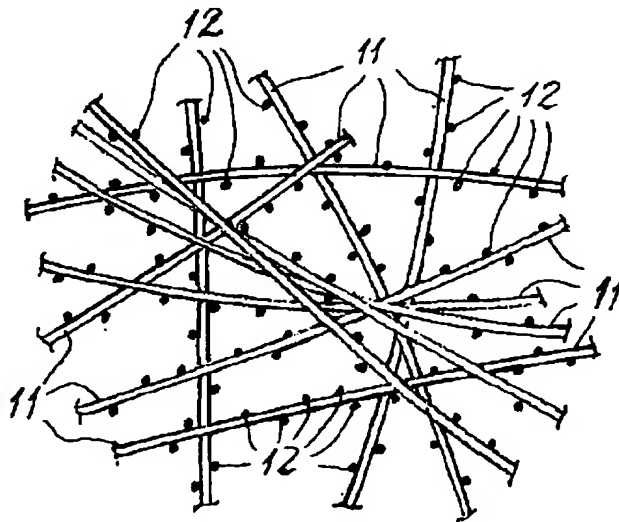
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質型電気化学セル用電極

(57) 【要約】

【目的】 従来のように粒状担体を使用して電気化学セルの電極の電極触媒層を形成すると、高密度で充填されて反応ガスの供給及び生成ガスの排出が円滑に行われず、電極性能を低下を招いている。本発明は十分なガス供給及び排出路を確保した高分子電解質型電気化学セル用電極を提供する。

【構成】 触媒金属粒子12を担持したカーボン単繊維11を担体として使用する。カーボン単繊維は担体と使用した場合に多孔性担体となるため、電極触媒層中への反応ガスの供給及び該触媒層からの生成ガスの排出が円滑に行われ、高性能の電極を提供できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、前記担持触媒が、カーボン単繊維上に触媒金属粒子を担持したものであることを特徴とする電気化学セル用電極。

【請求項2】 多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、前記担持触媒が、粒状カーボン担体上に触媒金属粒子を担持したものであって、イオン交換樹脂とともにカーボン単繊維に支持されていることを特徴とする電気化学セル用電極。

【請求項3】 多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、前記担持触媒の担体が、粒状カーボン及びカーボン単繊維であることを特徴とする電気化学セル用電極。

【請求項4】 多孔質集電体表面に、電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極の他面側を高分子電解質膜に密着させて使用する際に、電極触媒層の厚み方向の触媒金属粒子又は担持触媒の存在密度を前記高分子電解質膜に近づくほど高くした請求項1に記載の電極。

【請求項5】 電極触媒層中に存在する $10^3 \sim 10^5$  Åの径の細孔の容積が $0.2 \sim 1.0$  cc/gである請求項1に記載の電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、反応ガスの供給及び生成ガスの排出を容易にして得られる限界出力を向上させた高分子電解質型電気化学セル用電極に関する。

## 【0002】

【従来技術及び問題点】高分子電解質型電気化学セル例えば燃料電池はリン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度を取り出せることから電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。又この分野の開発においても種々の電極構造や触媒作製方法、システム構成等に関する提案がなされている。図1は高分子電解質型燃料電池の原理及び構成を模式的に示すものであり、イオン交換膜1の一方面に、アノード側多孔質触媒層2Aとアノード側撥水性多孔質集電体層3Aを接合して成るアノード側ガス拡散電極4Aが、又他面にはカソード側多孔質触媒層2Cとカソード側撥水性多孔質集電体層3Cを接合して成るカソード側ガス拡散電極4Cが接合されている。アノード側のガス拡散電極4Aには反応ガス供給溝5Aを有するセパレータ6Aが接し、該セパレータ6Aの供給溝5A間に集電部7Aが形成されている。同様にカソード側のガス拡散電極4Cには反応ガス供給溝5Cを有するセパレータ6Cが接し、該セパレータ6Cの供給溝5C間に集電部7Cが形成されている。両ガ

ス拡散電極4A、4C間を負荷8を有する導線で接続し、アノード側に水素、カソード側に酸素を供給すると前記負荷8から電力を取り出すことができる。

【0003】このような電気化学セル用電極の電極触媒層の担体としてカーボン粒子が使用され、このカーボン粒子とイオン交換樹脂を混合しホットプレス等により結着して電極触媒層が形成される。このように形成された電極触媒層はカーボン粒子が球形であるため隙間無く充填され、しかもホットプレスにより互いに強固に密着して密度が高くなっているため、ガスの流通路が少なく、従って原料ガスが電極触媒層中を拡散して反応点に到達しにくく更に反応後の生成ガスの排出も円滑に行いにくいという欠点がある。そのため原料ガスの供給が更に行いにくくなり、電極触媒層での反応効率が大幅に低下し、理論的な最大出力を大きく下回るエネルギーしか取り出せないという問題点が生じている。

## 【0004】

【発明の目的】本発明は上記問題点に鑑み、電極触媒層の空隙度を上げてガスの流通を円滑にして高出力を得られるようにした高分子電解質型電気化学セル用電極を提供することを目的とする。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】本発明は、多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂及び／又はカーボン単繊維を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、触媒担体がカーボン単繊維であるか、あるいは粒状担持触媒の支持体がカーボン単繊維であることを特徴とする電気化学セル用電極である。

【0006】以下、本発明の詳細について説明する。本発明では、触媒金属粒子を担持させる担体としてカーボン単繊維を使用する。該カーボン単繊維はカーボン粒子と異なり担体と使用した場合に多孔性担体となるため、電極触媒層中への反応ガスの供給及び該触媒層からの生成ガスの排出が円滑に行われる。高電流密度領域では電極中のガス拡散が律速となり、特にカソード極では高電流密度の領域で生成水の発生量が多く、これを効果的に排出して触媒表面へ酸素ガスを効果的に導入することが必要で、これが本発明の電極により達成される。同様に低電流密度領域でもガスの供給及び排出を促進することは高出力を取り出すことを可能にする。特に低電流密度領域で高い電圧を維持するためには、前記電極を使用して高分子電解質膜及びガスセパレータとともに電池を構成する際に前記電極の電極触媒層内の断面方向の触媒金属粒子の存在密度を高分子電解質膜に近づくほど高くすることが有効である。

【0007】本発明の電極では、カーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させる態様だけでなく、該触媒金属粒子を一旦カーボン粒子等の粒状担体に担持させ、この粒状担体を前記カーボン単繊維に支持させる態様、更に

カーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させかつ触媒金属粒子を担持した粒状担体をカーボン単繊維に支持させる態様がある。いずれの態様であっても電極触媒層中に十分な空隙が形成され、ガス供給及び排出を円滑にすることができる。

【0008】本発明の電極におけるカーボン単繊維は市販のものをそのまま使用すれば良く、その径は0.1～10  $\mu\text{m}$ 、長さは10～1000  $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。又本発明の電極における触媒金属粒子としては、白金、パラジウム、ルテニウム等の貴金属を使用できる。又イオン交換樹脂はパーフルオロカーボンスルホン酸等が用いられる。又電極触媒層中にテフロン（商品名）等の撥水性樹脂を混在させても良い。粒状担体を使用する場合、該担体は粒径が100～1000 Åであるカーボン担体であることが望ましい。使用する多孔質集電体は好ましくはカーボンペーパー又はカーボクロス等を撥水化处理したものを使用する。

【0009】カーボン単繊維上に直接触媒金属粒子を担持する場合には、該触媒金属の化合物、例えば塩化白金酸や塩化パラジウム等の水溶液にカーボン単繊維を浸漬した後、還元処理や熱分解を行い触媒金属粒子を担持できる。前記水溶液濃度や還元又は熱分解条件及び担体比表面を適宜設定することにより触媒金属粒子の粒径やカーボン単繊維上での密度を決定できる。このカーボン単繊維に好ましくはイオン交換樹脂例えばナフィオン（商品名）を絡めて電極触媒層形成原料とする。又粒状担体に触媒金属粒子を担持させるには、前記操作のカーボン単繊維を粒状担体に置き換えて同様に還元法や熱分解法により行えば良い。触媒金属粒子を担持したこの粒状担体をイオン交換樹脂を絡めてカーボン単繊維上に担持して電極触媒層形成原料とする。

【0010】又カーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させ更に触媒金属粒子を担持した粒状担体とともに用いる場合には、触媒金属粒子を担持した粒状担体を前述の通り調製し、該粒状担体を前述と同様に調製した触媒金属粒子を担持したカーボン単繊維にイオン交換樹脂を使用して絡めれば良い。このようにして調製した電極触媒層形成原料を使用して電極基材上に電極触媒層を形成するには、従来の濾過転写法あるいはペースト印刷法等の湿式法及びスクリーンと吸引を使用するスクリーン法等の乾式法のいずれかにより行うことができる。

【0011】このようにして製造される電極の電極触媒層中に、 $10^3 \sim 10^5$  Å程度の細孔が0.2～1.0 cc/g程度の容量で生成するように調節することが望ましい。細孔容量を0.2 cc/g未満とすると電極中への反応ガス（酸素ガス）流入及び生成ガス（水蒸気）排出用の孔が減少してガス拡散が律速となる高電流密度領域での電極特性が低下する。又細孔容量が1.0 cc/gを越えると電極中のイオン交換樹脂を伝導するプロトンの移動が律速となり、反応が阻害される。

【0012】図2～4は、本発明に係わる高分子電解質型電気化学セル用電極の微細構造を例示するもので、それぞれ別個の態様を示す拡大図である。図2では、多数本のカーボン単繊維11が絡み合っネットワークを構成し各カーボン単繊維11に多数の触媒金属粒子12が担持されている。このネットワークにナフィオン等のイオン交換樹脂（図示略）が絡められて電極触媒層用原料が調製される。図3には、図2の触媒金属粒子を直接カーボン単繊維に担持するのではなく、一旦触媒金属粒子12を粒状担体13に担持し、この粒状担体13をカーボン単繊維11とともに用いた態様が示されている。このカーボン単繊維のネットワークに同様にナフィオン等のイオン交換樹脂（図示略）が絡められて電極触媒層用原料が調製される。図4には、カーボン単繊維11に直接触媒金属粒子12が担持され、かつ触媒金属粒子12を担持した粒状担体13とともに用いた態様が示されている。

#### 【0013】

【実施例】次に本発明に係わる電気化学セル用電極製造の実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】平均直径1  $\mu\text{m}$ のカーボン単繊維（表面積1750  $\text{m}^2/\text{g}$ ）に塩化白金酸水溶液（白金濃度5 g/リットル）を含浸させた後、還元処理を行って30重量%の白金を担持させ、更に該カーボン単繊維に対して20重量%となる量の固形分を含むナフィオン溶液を絡め、超音波ホモジナイザを使用して分散させた。その後溶液を濾過してテフロン分散液を用いて撥水化处理したカーボンペーパー上へ転写し、130℃でホットプレスして結着し電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として本実施例の電池とした。

#### 【0014】

【比較例1】表面積が300  $\text{m}^2/\text{g}$ であるカーボン粒子に塩化白金酸水溶液（白金濃度5 g/リットル）を含浸させた後、還元処理を行って30重量%の白金を担持させ、更に該カーボン粒子に対して50重量%となる量の固形分を含むナフィオン溶液中に超音波ホモジナイザで分散させ、乾燥後、前記ナフィオンを絡めたカーボン粒子を超音波ホモジナイザを使用してエタノール中に再分散した溶液を濾過して撥水化处理したカーボンペーパー上へ転写し、130℃でホットプレスして結着し電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として比較例の電池とした。

#### 【0015】

【実施例2】白金未担持のカーボン単繊維と比較例1で調製した白金担持カーボン粒子をカーボン比でカーボン単繊維が25%となるように混合し、更に該カーボン単繊維及びカーボン粒子の合計に対して50重量%となる量のナフィオン溶液に添加して分散させた溶液を濾過して撥

水化处理したカーボンペーパー上へ転写し、130℃でホットプレスして結着し電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として本実施例の電池とした。

#### 【0016】

【実施例3】白金未担持のカーボン単繊維の代わりに実施例1で調製した白金担持カーボン単繊維を使用したこと以外は実施例2と同様に電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として本実施例の電池とした。

#### 【0017】

【実施例4】実施例2と同様に白金未担持のカーボン単繊維と白金担持カーボン粒子を混合し、更に撥水化处理したカーボンペーパー上へ転写した。この転写したカー

ボンペーパー上に比較例1のナフィオンを絡めたカーボン粒子を濾過した後（前者の混合物中の白金量に対する後者の濾過層中の白金量は25%であった）、130℃でホットプレスして結着し電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として本実施例の電池とした。

【0018】実施例1～4及び比較例1の各電池の性能評価を次の条件で行った。その結果を表1に示した。

白金担持量：2mg/cm<sup>2</sup>

セル温度：80℃

アノードガス加湿温度：90℃

ガス圧力：大気圧

ガス：水素及び酸素

#### 【0019】

【表1】

	電 流 密 度 (mA/cm <sup>2</sup> )			103～105 Åの 細孔容量 (g/cc)
	0.9V	0.7V	0.5V	
実施例1	22	1220	2100	0.7
実施例2	34	1750	2800	0.4
実施例3	43	1730	2600	0.4
実施例4	50	1750	2300	0.6
比較例1	50	1050	1500	0.1

#### 【0020】

【発明の効果】本発明は、多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂及び／又はカーボン単繊維を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、触媒担体がカーボン単繊維であるか、あるいは粒状担持触媒の支持体がカーボン単繊維であることを特徴とする電気化学セル用電極である。

【0021】つまり本発明の高分子電解質型電気化学セル用電極の担持触媒は、カーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させる態様、該触媒金属粒子を一旦カーボン粒子等の粒状担体に担持させ、この粒状担体を前記カーボン単繊維に支持させる態様、及びカーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させかつ触媒金属粒子を担持した粒状担体をカーボン単繊維に支持させる態様の3種類がある。いずれの態様でも、カーボン単繊維はカーボン粒子と異なり電極触媒層に多孔性を付与するため、電極触媒層中への反応ガスの供給及び該触媒層からの生成ガスの排出が円滑に行われる。従って反応ガスが円滑に反応して高出力が取り出せるとともに高電流密度も達成でき、高性能の高分子電解質型電気化学セル用電極を提供できる。

【0022】特に生成水の発生量が多くこれを効果的に排出して触媒表面へ反応ガスを効果的に導入することが必要な高電流密度の領域では、電極触媒層の厚み方向の触媒金属粒子の存在密度を前記高分子電解質膜に近づくほど高くすると、水分の排出を効果的に行うことができる。更に電極触媒層中に存在する10<sup>3</sup>～10<sup>5</sup> Åの径の細孔の容積を0.2～1.0 cc/gとすると、ガス供給及び排出用の孔が十分確保され、かつ反応を促進するイオン交換樹脂のネットワークが保たれ、プロトンの移動を円滑にすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】高分子電解質型燃料電池の原理及び構成を模式図。

【図2】本発明に係わる高分子電解質型電気化学セル用電極の製造用原料の第1の態様を示す拡大図。

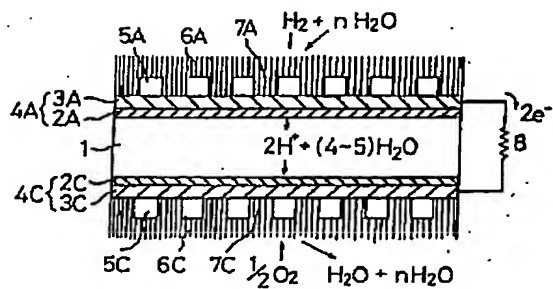
【図3】同じく第2の態様を示す拡大図。

【図4】同じく第3の態様を示す拡大図。

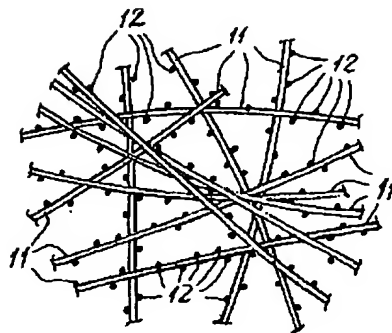
#### 【符号の説明】

11・・・カーボン単繊維 12・・・触媒金属粒子 13・・・粒状担体（粒状担持触媒）

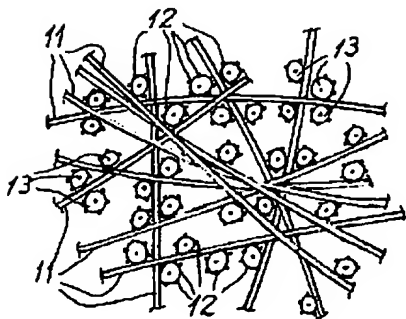
【図1】



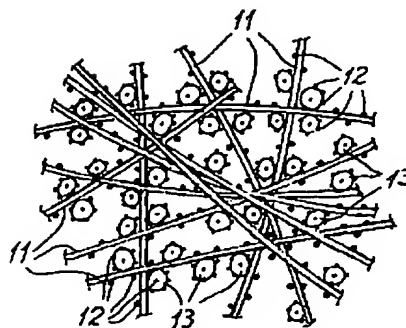
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(71)出願人 391016716

ストーンハルト・アソシエーツ・インコーポ  
レーテッド

STONEHART ASSOCIATE  
S INCORPORATED

アメリカ合衆国 06443 コネチカット州、  
マジソン、コテッジ・ロード17、ピー・オ  
ー・ボックス1220

(72)発明者 坂入 弘一

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属  
工業株式会社技術開発センター内